



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 193**

51 Int. Cl.:
C23C 14/20 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05815720 .7**
96 Fecha de presentación : **21.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1815039**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

54 Título: **Utilización de una aleación a base de titanio-cobre-níquel.**

30 Prioridad: **05.11.2004 FR 04 52535**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73 Titular/es: **H.E.F.**
rue Benoît Fourneyron Zone Industrielle Sud
42160 Andrézieux-Bouthéon, FR

72 Inventor/es: **Martin, Michel y**
Faverjon, Frédéric

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 362 193 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de una aleación a base de titanio-cobre-níquel.

5 La presente invención se refiere a un sustrato de polímero del que por lo menos una de las caras está dispuesta para constituir una zona calefactora.

10 Se han propuesto diferentes soluciones técnicas para realizar unas resistencias calefactoras sobre un sustrato. Por ejemplo, se pueden pegar sobre el sustrato unos elementos calefactores en forma de una resistencia constituida por un hilo de cobre por ejemplo. Esta solución no resulta sin embargo satisfactoria puesto que implica un proceso de fabricación largo y oneroso que conduce a unas obligaciones de integración y que puede conducir a un despegado por lo menos parcial del elemento calefactor durante los ciclos de calentamiento relacionados con las variaciones de humedad del entorno.

15 Otra solución susceptible de reemplazar el pegado es la de depositar unos materiales resistivos por vía electrolítica. Sin embargo, además del hecho de que el nivel de adherencia obtenido no resulta satisfactorio, se observa que la electrolisis está limitada al depósito de un pequeño número de materiales cuya resistividad es demasiado baja para constituir un elemento calefactor, sin realizar ningún circuito resistivo mediante unos procedimientos complejos de depósitos selectivos, de grabado o de marcado.

20 Teniendo en cuenta lo que precede, para resolver el problema planteado de obtener una resistencia elevada y duradera, al mismo tiempo que una elección importante de materiales que presentan una resistividad satisfactoria, se ha observado que las técnicas de depósito bajo vacío, en particular por pulverización catódica, pueden constituir una solución satisfactoria.

25 Así, la patente US nº 6.365.482 describe un procedimiento que permite crear un sistema calefactor a partir del depósito bajo vacío de un material resistivo conocido por el experto en la materia. La solución técnica descrita en este documento no resulta satisfactoria puesto que impone un proceso largo y oneroso que implica por lo menos una etapa de realización de un circuito resistivo mediante unas tecnologías de fotolitografía con el fin de obtener la resistencia deseada de la película.

30 El documento US 2003/223136 A1 describe un retrovisor calefactor que comprende un sustrato plástico recubierto de una capa delgada resistiva metálica de titanio, de níquel o de una aleación de titanio o de níquel realizada por pulverización catódica. La cara opuesta a la revestida con la capa resistiva puede estar revestida de una capa reflectora y la capa resistiva puede estar sometida a una fuente de energía.

35 El documento US 2002/027727 describe un retrovisor, en particular para vehículos, que comprende un sustrato plástico recubierto con una capa reflectora.

40 Otro problema técnico a resolver aparece a nivel del material a utilizar, en función de las aplicaciones previstas, cuando el sistema calefactor debe funcionar en un ambiente corrosivo. Este puede ser el caso, por ejemplo, para asegurar el desescarchado de los retrovisores de los vehículos automóviles, en el que se puede calentar el sustrato que recibe la parte reflectante. La capa resistente, también denominada capa calefactora, debe resistir a este tipo de ambiente. Por otra parte, la capa resistente debe poder ser alimentada ventajosamente bajo una tensión de 12 V o 45 48 V por ejemplo, pero no debe ser demasiado delgada, para ser controlada fácilmente por el procedimiento convencional, ni demasiado gruesa con el fin de no aumentar su coste y disminuir su longevidad por razones perfectamente conocidas por el experto en la materia (fisuraciones, tensiones residuales, etc.). Esta doble obligación que resulta de un espesor determinado, por una parte, y de la necesidad de una tensión de alimentación, por otra parte, define imperativamente una gama de resistividad aceptable para la elección del material.

50 Se ha observado que los materiales actualmente disponibles y conocidos por presentar unas características de resistividad no permiten alcanzar dichos objetivos.

55 De manera sorprendente e inesperada, se ha observado que unas aleaciones a base de titanio-cobre-níquel constituyen una solución satisfactoria para la resolución del problema planteado, puesto que dichas aleaciones presentan una resistividad comprendida entre 200 y 300 $\mu\text{hmios/cm}$ así como una excelente resistencia a la corrosión (superior a 400 horas a la niebla salina), según la norma NFX41002.

60 Si bien dichas aleaciones de titanio-cobre-níquel son perfectamente conocidas por el experto en la materia, como aleación de soldadura (patente US nº 3.652.237) que se pueden utilizar por sus características biocompatibles (patente US nº 4.774.953) o también por sus cualidades de promotor de adhesión en unos compuestos con matriz metálica (patentes US nº 5.645.747, US nº 5.530.228), no lo son por presentar unas características de resistividad, no existiendo ninguna publicación que ponga en evidencia dichas características.

65 Se ha observado asimismo que, contrariamente a la mayor parte de los materiales depositados en capas delgadas, esta gama de aleaciones de titanio-cobre-níquel, tiene la particularidad de conservar constante la resistividad,

incluso después de varios ciclos de calentamiento-enfriado.

Teniendo en cuenta este descubrimiento, la invención se refiere a una utilización de una aleación a base de titanio-cobre-níquel para la formación de por lo menos una capa delgada resistiva sobre un sustrato.

5 Para resolver el problema planteado de realizar unas capas delgadas resistentes de espesor determinado, la aleación se aplica sobre el sustrato por pulverización catódica. El espesor de la capa delgada está comprendido entre 100 y 160 nanómetros aproximadamente.

10 Ventajosamente, la aleación está constituida en fracción másica por 69% en peso de titanio, 15,5% en peso de cobre y 15,5% en peso de níquel. Más generalmente, la aleación está constituida por 50 a 80% en peso de titanio, por 10 a 25% en peso de cobre y, por 10 a 25% en peso de níquel.

15 Según un ejemplo de realización, el sustrato constituye una superficie plana cuya cara opuesta a la revestida con la capa resistiva con la aleación de titanio-cobre-níquel, está revestida con una capa reflectora, estando dicha capa resistiva sometida a una fuente de energía para someterla a una tensión de aproximadamente 12 V o 48 V.

20 El sustrato puede constituir ventajosamente un soporte de la parte "espejo" de un retrovisor de vehículo automóvil utilizando en particular dicha capa resistiva para asegurar la función de desescarchado de esta última.

La invención se pondrá más claramente de manifiesto a partir de los ejemplos siguientes dados título indicativo y en modo alguno limitativos.

25 Ejemplos que forman parte de la invención

Se intenta disipar una potencia de 12 W sobre un sustrato rectangular de policarbonato por medio de una tensión de alimentación de 12 V, lo cual conduce a definir una capa resistiva que tiene una resistencia total de 12 ohmios. Aplicando sobre esta superficie, por pulverización catódica magnetrón (PVD), una capa de aleación de titanio-cobre-níquel de composición Ti 69 Cu 15, 5 Ni 15,5 (fracción másica), cuya resistividad se mide a 250 $\mu\text{ohmios/cm}$, se obtiene entonces la resistencia de 12 ohmios para un espesor de capa de 130 nanómetros. La capa resistiva así obtenida permite disipar, bajo una tensión de 12 V, una potencia de 12 W durante 1.000 h sin ningún despegado ni degradación de la capa. Al final de este ensayo, la resistividad ha variado solamente 3% con respecto a su valor inicial. Por otra parte, sometida a un ensayo de niebla salina según la norma NFX 41002, la resistencia no ha sufrido ninguna alteración (se pueden construir así otros ejemplos de acuerdo con la invención).

35 Ejemplos que no forman parte de la invención:

- Aleación de titanio-cobre-níquel de composición másica Ti 2 Cu 66 Ni 32. Su resistividad es de 42 $\mu\text{ohmios/cm}$, lo cual conduciría, en las mismas condiciones del ejemplo 1, a la obtención de una resistencia de 12 ohmios para un espesor de capa de 22 nanómetros, lo cual es totalmente irreal, en piezas no planas.

- Se han realizado unos ensayos con unas capas de titanio puro cuya resistividad se ha medido a 140 $\mu\text{ohmios/cm}$, siendo el espesor necesario de la capa entonces de 90 a 100 nanómetros. Asimismo, la aleación níquel/vanadio, al 4% de vanadio, es conocida para esta utilización; su resistividad de 80 $\mu\text{ohmios/cm}$ conduce a unas capas cuyo espesor está comprendido entre 20 y 50 nanómetros. Estos espesores están próximos al límite de espesores que se pueden alcanzar, con una fiabilidad suficiente, mediante unos procedimientos industriales conocidos. Además, se ha observado, sobre un sustrato de polímero, que para unos espesores inferiores a 100 nanómetros, no es posible disipar una potencia de 12 W sin provocar la destrucción prematura de la capa resistiva.

50 La presente invención no está limitada al modo de realización que ha sido explícitamente descrito, sino que incluye las diversas variantes y generalizaciones contenidas en el campo de las reivindicaciones siguientes.

55 Las ventajas se desprenden claramente de la descripción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una aleación a base de titanio-cobre-níquel para la formación de por lo menos una capa delgada resistiva sobre un sustrato, de polímero, estando la aleación constituida por 50 a 80% en peso de titanio, por 10 a 25% en peso de cobre y por 10 a 25% en peso de níquel, estando el espesor de la capa delgada comprendido entre 100 y 160 nanómetros.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque la aleación se aplica sobre el sustrato por pulverización catódica.
- 15 3. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque la aleación está constituida ventajosamente por 69% en peso de titanio, por 15,5% en peso de cobre y por 15,5% en peso de níquel.
4. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque el sustrato constituye una superficie cuya cara opuesta a la revestida con la capa resistiva con la aleación de titanio-cobre-níquel, está revestida con una capa reflectora, estando dicha capa resistiva sometida a una fuente de energía para someterla a una tensión de aproximadamente 12 V.